

## 面包酵母菌在铅铜模拟废水中的吸附动力学

代群威<sup>1,2</sup>, 董发勤<sup>1</sup>, M. J. NOONAN<sup>3</sup>, 张 伟<sup>1</sup>

- (1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010;
2. 西南科技大学 环境与资源学院, 绵阳 621010;
3. 林肯大学 农业与生命科学系, 新西兰 基督城 8006)

**摘 要:** 探讨模拟重金属  $Pb^{2+}$ - $Cu^{2+}$  混合废水中面包酵母菌的动力学吸附行为和各离子间的点位竞争吸附过程。选择面包酵母菌为吸附剂, 分别对不同的  $Pb^{2+}$ - $Cu^{2+}$  废水进行动力学吸附分析和二级动力学模型计算, 同时, 也进行 SEM/EDS 分析。结果表明: 在最初 60 min 时, 酵母菌对  $Pb^{2+}$ - $Cu^{2+}$  废水中离子已有较好的吸附效果, 在整个动力学吸附过程中, 酵母菌对废水中离子的吸附关系总是存在  $q_{t(Pb^{2+})} > q_{t(Pb^{2+}-Cu^{2+})} > q_{t(Cu^{2+})}$ 。二级动力学方程计算结果显示: 在  $Cu^{2+}$  竞争胁迫环境下, 增大  $Cu^{2+}$  的比例使酵母菌对  $Pb^{2+}$  的吸附速率更快, 也证明  $Pb^{2+}$  在吸附点位竞争过程中的明显优势, EDS 测试结果也证实这点。SEM 分析发现: 酵母菌吸附  $Cu^{2+}$  和  $Pb^{2+}$  后, 菌体出现不规则变形并遭受一定的破坏, 有内部物质外泄现象。酵母菌对  $Cu^{2+}$  和  $Pb^{2+}$  都有一个快速吸附过程, 相对而言其对  $Pb^{2+}$  的吸附更具优势。

**关键词:** 环境保护; 铅; 铜; 废水; 面包酵母菌; 生物吸附; 动力学  
**中图分类号:** X703      **文献标志码:** A

## Biosorption kinetics of Baker's yeast in lead and copper waste water

DAI Qun-wei<sup>1,2</sup>, DONG Fa-qin<sup>1</sup>, M. J. NOONAN<sup>3</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>

- (1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
3. Agriculture and Life Science Division, Lincoln University, Christchurch 8006, New Zealand)

**Abstract:** The kinetics biosorption behavior of Baker's yeast in the simulation heavy metal waste water of  $Pb^{2+}$ - $Cu^{2+}$  was investigated. The autoclaved Baker's yeast was chosen as a biosorbent, and then the kinetics biosorption process and second-kinetics model were analyzed, respectively. The results show that there is very good biosorption effect at first 60 min. At the same initial concentration for heavy metal ions, there are the relations:  $q_{t(Pb^{2+})} > q_{t(Pb^{2+}-Cu^{2+})} > q_{t(Cu^{2+})}$ . The second-kinetics biosorption model's analysis shows that the biosorption speed to  $Pb^{2+}$  becomes rapid with the initial concentration of  $Cu^{2+}$  increasing, proving that there is obvious advantage to  $Pb^{2+}$  in the biosorption sites competition process. And the analysis results of EDS approve it also. The analysis of SEM shows that the Baker's yeast cells are broken after the biosorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions. The toxicity of heavy ions to yeast cells makes the cells distort and break. The cytoplasm leaks out from the yeast cells. The biosorption of baker's yeast to  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  is a rapid and preferable process, and there is a more obvious advantage for Baker's yeast to  $Pb^{2+}$  than  $Cu^{2+}$ .

**Key words:** environmental protection; copper; lead; waste water; Baker's yeast; biosorption; kinetics

冶金工业废水中含有大量的  $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $mg/L$ , 远远高于允许排放的标准, 因此, 寻求如何从  $Cd^{2+}$  等重金属类有害物质, 其浓度通常接近 200~500  $mg/L$  工业废水中去除重金属离子成为一项重要的工作。传

统的处理方法主要包括化学沉淀<sup>[1]</sup>、离子交换<sup>[2]</sup>、膜分离<sup>[3]</sup>、蒸发<sup>[4]</sup>和电化学处理<sup>[5]</sup>等。针对这些方法存在耗能高、效率低以及成本高等不足和日益严重的重金属污染现状,近年来一些国内外学者对不同生物吸附剂对废水中重金属的吸附效果和机理进行了相关探讨。目前,人们已经利用细菌、真菌和藻类等不同类型的微生物吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等重金属离子的吸附条件、吸附效果和吸附机理进行了探讨<sup>[6-10]</sup>。其中,利用微生物吸附剂对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  进行吸附处理的研究有较多报道<sup>[11-13]</sup>。酵母菌被广泛应用于食品和饮料工业,工业废弃酵母具有廉价、来源稳定、量大、易于获得和安全的特点,有利于生物吸附的工业化应用<sup>[14-15]</sup>。目前,已有酵母菌对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的单离子和双离子的吸附研究<sup>[15]</sup>。然而,目前有关多离子废水中不同重金属离子间复杂的相互竞争对于酵母菌及其它生物吸附剂的吸附过程的影响机理还不十分清楚,且研究者多集中探讨废水中其它离子对某单一离子的吸附性能的影响,忽略了生物吸附剂对多离子废水中离子总吸附能力的变化情况的研究。

本文作者选择灭活面包酵母菌作为吸附剂,对含  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  废水的吸附动力学过程进行探讨,研究两种离子相互作用的同时,将两种离子单独或共同存在时酵母菌的总体吸附能力进行对比,进一步探讨面包酵母菌对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力及其对重金属的总体吸附能力,为研究多离子废水复杂的生物吸附机理提供参考,也为进一步研究更为复杂液相中酵母菌的吸附行为和实际应用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 材料的准备

面包酵母菌(碧琪食品出口有限公司生产(瑞士))在 0.15 MPa、125 ℃ 下灭活 20 min,然后在干燥箱中于 60 ℃ 下干燥 24 h,取出装瓶并放入干燥皿中备用。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  为分析纯。

### 1.2 实验方法

分别称取一定量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶解于无菌水中,配制成 10.0 mmol/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液和 10.0 mmol/L 的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液。实验时将两种离子溶液分别依次梯度稀释或按要求配比后稀释,获得所需相应的单离子废水和  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Pb}^{2+}$  的双离子废水。pH 值用 0.5 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  调节,为减少外加阳离子对吸附过程的影响,在 pH 调节过程中,尽量只用  $\text{HNO}_3$  缓慢

调节。

实验选用面包酵母菌的初始浓度为 4.0 g/L,溶液初始 pH 为 4.5,吸附温度为 30 ℃,振荡速度为 150 r/min,平衡吸附时间为 1 440 min。实验时,根据已配制好的重金属离子废水,分别将一定量面包酵母菌加入装有 100 mL 实验所需溶液的 250 mL 锥形瓶中,放入振荡器中振荡,每次取样 2 mL,取出后在盖玻片上滴加混合液样品制备 SEM 测试样;剩余样品立即在 4 000 r/min、4 ℃ 条件下离心 8 min,取上清液适当稀释,并按样品体积比例的 1% 添加浓硝酸后于 4 ℃ 下保存为 AAS 试样,待测;所得沉淀用无菌蒸馏水反复洗涤并离心 3 次后收集,在 45 ℃ 下烘干 24 h 作为 EDS 试样。

实验中重金属离子的质量浓度用 AAS 测定,换算成摩尔浓度后,酵母菌的吸附量和吸附效率用下式表示:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{c_m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{c_m \times q_t}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $q_t$  为吸附剂的单位吸附量, mmol/g;  $\eta$  为吸附剂的吸附效率, %;  $c_0$  和  $c_t$  分别为初始和  $t$  时刻溶液中重金属离子的浓度, mmol/L;  $c_m$  为投加的吸附剂的质量浓度, g/L。

### 1.3 主要仪器和设备

主要仪器和设备有 AA700 型原子吸收光谱仪(AAS, 美国), LEO S440 型扫描电子显微镜(SEM, 英国), X 射线能谱联用仪(EDS, 美国)和 Lab-Line 型振荡器(美国), Varifuge 3.0R 型离心机(德国)。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度对酵母菌吸附动力学的影响

图 1 所示为  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  废水中  $\text{Pb}^{2+}$  的初始浓度为 2.0 mmol/L 情况下,  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度对酵母菌吸附  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的影响。由图 1(a) 可看出,在整个吸附过程中,酵母菌对  $\text{Cu}^{2+}$  的单位吸附量基本上是随着  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度的增加而增大;且在吸附反应初期,随着吸附反应的进行,酵母菌对  $\text{Cu}^{2+}$  的单位吸附量有一个快速增加过程,并在吸附进行到 60 min 时,达到最大。而随着吸附时间的继续延长,酵母菌对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量出现了下降,且这种变化随着  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度的提高而表现得尤为明显。例如,当  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度为 4.0

mmol/L 时, 吸附进行到 60 min 时的吸附量和吸附效率分别为 0.221 mmol/g 和 20.14%; 当吸附进行到 1 440 min 时, 吸附量和吸附效率分别为 0.137 mmol/g 和 12.51%。在吸附进行到 1 440 min,  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度为 0.5、1.0、2.0 和 4.0 mmol/L 时, 酵母菌对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量分别为 60 min 时的 1.23、0.80、0.72 和 0.62 倍。由图 1(b) 可以看出, 对于  $\text{Pb}^{2+}$  吸附, 随着废水中  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度的增加, 其对酵母菌吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的抑制作用逐渐增强。当吸附反应进行 1 440 min 时, 吸附动力学达到平衡,  $q_t$  分别为 0.243、0.203、0.182 和 0.141 mmol/g, 吸附效率分别为 54.79%、45.79%、41.05% 和 31.90%。

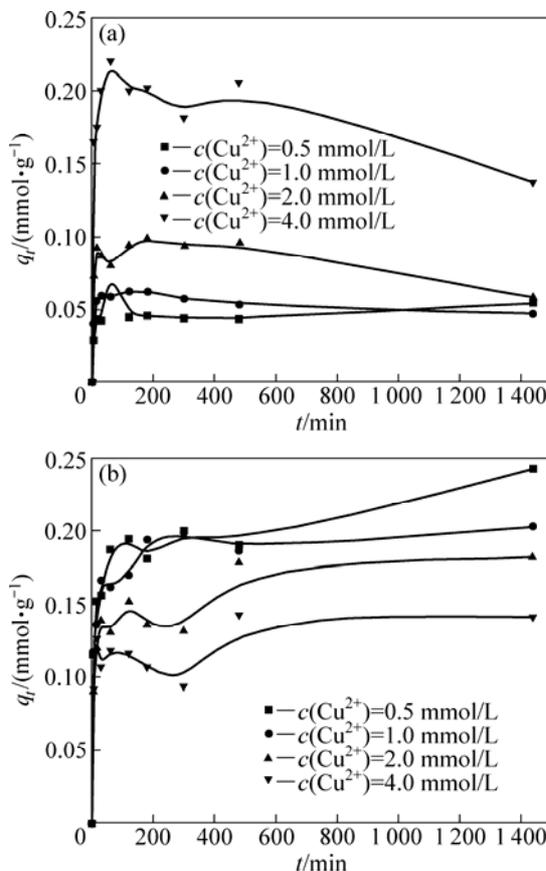


图 1  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度对酵母菌吸附  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的影响

Fig.1 Effects of initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  on biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  (a) and  $\text{Pb}^{2+}$  (b) by Baker's yeast

## 2.2 $\text{Pb}^{2+}$ 的初始浓度对酵母菌吸附动力学的影响

图 2 所示为  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度为 2.0 mmol/L 情况下,  $\text{Pb}^{2+}$  的初始浓度对酵母菌吸附  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的影响。由图 2(a) 可看出, 酵母菌对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附随着其初始浓度的增加而增大, 且在 1 440 min 时达到吸附最大值, 此时不同  $\text{Pb}^{2+}$  初始浓度下的  $q_t$  分别为 0.048、0.114 和 0.182 mmol/g, 吸附效率分别为 43.46%、45.56% 和 41.05%。由图 2(b) 可看出, 在不同

$\text{Pb}^{2+}$  初始浓度下, 酵母菌对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附在不同  $\text{Pb}^{2+}$  的初始浓度下, 分别在 480、300 和 180 min 后出现了降低现象, 说明在双离子废水中,  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Pb}^{2+}$  的点位竞争过程中  $\text{Pb}^{2+}$  更占优势。在经过初期点位占据后,  $\text{Pb}^{2+}$  逐渐替代掉已在酵母菌上占据点位的  $\text{Cu}^{2+}$ , 使得部分  $\text{Cu}^{2+}$  重新游离到溶液中。随着  $\text{Pb}^{2+}$  初始浓度的增加, 废水中参与对  $\text{Cu}^{2+}$  点位竞争的  $\text{Pb}^{2+}$  数量增大, 使得  $\text{Pb}^{2+}$  的竞争优势更能快速表现出来, 从而使得酵母菌对  $\text{Cu}^{2+}$  的最大吸附量出现的时间逐渐缩短。

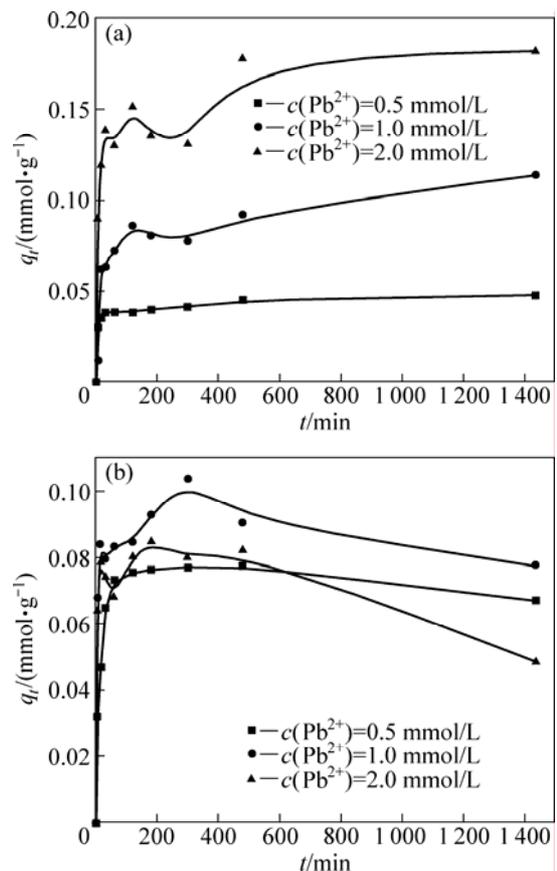


图 2  $\text{Pb}^{2+}$  的初始浓度对酵母菌吸附  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

Fig.2 Effects of initial concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  on biosorption of  $\text{Pb}^{2+}$  (a) and  $\text{Cu}^{2+}$  (b) by Baker's yeast

## 2.3 废水总离子的动力学分析

图 3 所示为  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  废水中总离子浓度分别为 1.0 和 2.0 mmol/L 时酵母菌的离子吸附与  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  单离子废水初始离子浓度分别为 1.0 mmol/L 和 2.0 mmol/L 时的对比情况。由图 3 可看出, 两种情况下的吸附反应在 1 440 min 时基本达到平衡, 且在整个吸附动力学过程中都存在  $q_{t(\text{Pb}^{2+})} > q_{t(\text{Pb}^{2+}-\text{Cu}^{2+})} > q_{t(\text{Cu}^{2+})}$ 。当各废水总离子浓度为 1.0 mmol/L 时, 酵母菌在  $\text{Pb}^{2+}$  单离子废水的吸附在 480 min 时已基本达到平衡; 而在  $\text{Cu}^{2+}$  单离子废水和  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  双离子废水

中, 在吸附进行 480 min 后, 酵母菌的吸附能力还有明显增加。此现象在各废水总离子浓度为 2.0 mmol/L 的情况下表现不明显, 可能是由于在高离子浓度情况下, 废水中离子数量相对于点位数量的比值较大, 离子占据吸附点位的速度加快而使基本吸附平衡的时间缩短。

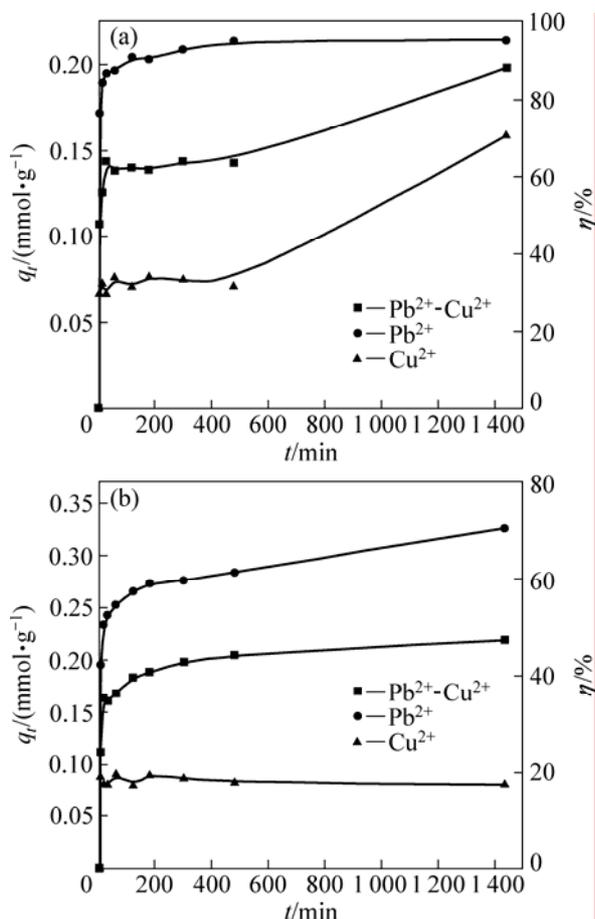
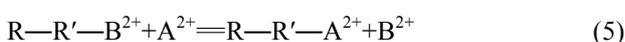


图 3 废水中总离子的吸附动力学分析

Fig.3 Biosorption kinetics analysis of Baker's yeast to total ions: (a)  $c_0=1.0 \text{ mmol/L}$ ; (b)  $c_0=2.0 \text{ mmol/L}$

另外可以看出, 在整个动力学吸附过程中,  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  废水离子吸附总量总是处于  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的单离子废水离子吸附量之间, 表明废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的加入对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附存在严重影响, 不仅降低了  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量, 也同时降低了整体离子吸附量。由此可以认为, 酵母菌对重金属离子吸附的选择能力是  $\text{Pb}^{2+}$  大于  $\text{Cu}^{2+}$ 。



式(1)和(2)为离子络合反应, 式(3)为离子交换反应。在双离子废水中吸附的最初阶段, 菌体吸附点位

相对充足, 两种离子优先直接与菌体吸附点位进行络合作用。当反应进行到一定时间后, 吸附点位已被离子大量占据, 点位数量相对不足。在这种情况下, 点位竞争能力强的离子开始显示优势, 一定程度上交换部分其它已吸附离子, 继续缓慢占据点位, 而同时也导致其它离子吸附量的相对降低。因此, 对于多离子废水, 并不是吸附反应进行的时间越长, 效果越好。例如, 在实验设定不同初始浓度下, 对于总浓度为 2.0 mmol/L 的  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  废水中酵母菌对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附在 60 min 能达到较好的吸附效果, 而随着吸附时间的延长, 酵母菌对  $\text{Pb}^{2+}$  吸附量增加的同时使其对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量有所降低。在实际工程应用过程中, 我们可以用分步吸附法进行处理, 先在短时间内优先对  $\text{Cu}^{2+}$  进行吸附处理, 然后在用酵母菌对剩余离子进行再处理。

### 2.4 二级动力学过程分析

动力学研究是工艺设计的基础, 并有助于探讨吸附机理。生物吸附重金属离子的过程, 其线性相关强于一级速率方程的, 常常用准二级速率方程来描述:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

对上式积分, 则由式(6)可得到:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

设  $h = k_2 q_e^2$ , 则由式(7)可得到:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

以上公式中:  $k_2$  为速率常数,  $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ ;  $q_e$  为平衡吸附剂单位质量的金属离子吸附量,  $\text{mg}/\text{g}$ ;  $q_t$  为  $t$  时刻吸附剂的单位质量的金属离子吸附量,  $\text{mg}/\text{g}$ ;  $h$  为吸附初始速率,  $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。

表 1 所列为  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  废水中酵母菌二级动力学模型的计算结果。由表 1 可以看出, 废水中酵母菌的动力学二级吸附模型计算结果中  $R$  达 0.994, 表明其拟合效果都比较好, 说明反应过程中限速步骤是化学吸附过程<sup>[16-17]</sup>。对不同  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  废水中酵母菌吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的模拟计算结果显示, 除了废水中  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度为 0.5 mmol/L 以外, 其他几种初始浓度下所计算的  $K_2$  和  $h$  都出现负值现象, 这表明酵母菌对废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附在这几种  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度下在整个废水吸附平衡前就已经达到最大值, 并在此后, 吸附量出现下降, 从而使得其计算结果出现负值。这也与图 1(a)和图 2(b)的结果一致。因此, 对于  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  废水, 对  $\text{Cu}^{2+}$  的处理要比对  $\text{Pb}^{2+}$  的处理速度快, 也就是对  $\text{Cu}^{2+}$  的处理不宜与对  $\text{Pb}^{2+}$  的处理一样具有较长的时间。对于  $\text{Pb}^{2+}$ , 在

表1 Pb<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>废水中酵母菌二级动力学模型的计算结果Table 1 Calculation results of second-kinetics biosorption model to different waste waters of Pb<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>

$c_{0(\text{Pb}^{2+})}/$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	$c_{0(\text{Cu}^{2+})}/$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	Cu <sup>2+</sup>					Pb <sup>2+</sup>				
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>q<sub>e</sub></i>	<i>K<sub>2</sub></i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>q<sub>e</sub></i>	<i>K<sub>2</sub></i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
0.5	0.5	7.967	0.251	3.986	0.008	0.994	1.034	0.045	22.272	0.002	0.998
	1.0	-4.999	0.356	2.809	-0.025	0.999	1.105	0.064	15.721	0.004	0.999
	2.0	-2.557	0.233	4.296	-0.021	0.999	1.765	0.101	9.913	0.006	0.999
	4.0	-1.199	0.111	9.038	-0.010	0.999	1.140	0.167	6.003	0.024	1.000
1.0	0.5	10.549	0.202	4.956	0.004	0.994	0.738	0.025	40.766	0.001	0.998
	1.0	-3.550	0.255	3.919	-0.018	0.999	1.146	0.031	32.113	0.001	0.997
	2.0	-3.532	0.200	4.998	-0.011	0.999	2.061	0.042	23.697	0.001	0.994
	4.0	-5.736	0.145	6.898	-0.004	0.999	0.718	0.082	12.212	0.009	0.998
2.0	0.5	7.202	0.310	3.223	0.013	0.994	0.639	0.020	49.900	0.001	0.996
	1.0	-6.386	0.344	2.903	-0.019	0.999	0.276	0.024	42.017	0.002	1.000
	2.0	-14.171	0.321	3.118	-0.007	0.999	0.735	0.026	37.893	0.001	0.997
	4.0	-4.398	0.129	7.760	-0.004	0.999	0.935	0.034	29.394	0.001	0.994

Pb<sup>2+</sup>初始浓度为 0.5 mmol/L 的废水中,随着 Cu<sup>2+</sup>初始浓度的增加,在酵母菌对废水中 Pb<sup>2+</sup>的吸附过程中,*K<sub>2</sub>*和 *h* 逐渐增大,表明在 Cu<sup>2+</sup>竞争胁迫环境下,Cu<sup>2+</sup>的比例增大使酵母菌对 Pb<sup>2+</sup>的吸附速率显得更快,也证明了 Pb<sup>2+</sup>在吸附点位竞争中的明显优势。

## 2.5 SEM 和 EDS 分析

图 4 所示为面包酵母菌与 Pb<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>双离子废水中重金属离子作用前、后的 SEM 像。由图 4 可以看出,作用前,面包酵母菌表面光滑,菌体上有少量细小黏附物(见图 4(a));作用 1 440 min 后,菌体表面覆盖的黏附物大大增加,菌体出现不规则变形,也发现菌体外有大量片状、网状物质(见图 4(b))。这是否为菌体细胞破裂后,残余细胞壁和内部物质外泄并与 Cu<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>等离子形成的络合物,还需进一步研究,这有可能是造成菌体表面黏附物增多的原因之一。由此可以看出,在酵母菌对重金属离子吸附过程中,菌体同时也遭受一定程度的破坏。

图 5 所示为在不同离子废水中酵母菌吸附 24 h 后的 EDS 分析。由图 5(a)和(b)可以看出,在面包酵母菌分别吸附 Cu<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>后,出现明显的 Cu<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>的吸收峰。由图 5(c)可以看出,在该废水中,Pb<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>的吸收峰高都有降低,特别是 Cu<sup>2+</sup>的降低更为明显。由于 Pb<sup>2+</sup>的加入,酵母菌吸附到菌体上的 Cu<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>都明显没有单离子废水中的多,进一步说明在实验浓

度下,Pb<sup>2+</sup>与 Cu<sup>2+</sup>相互都有明显的抑制作用,且 Pb<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>在吸附点位竞争过程中,前者占优势,这也与前面动力学分析中已有结论相符。

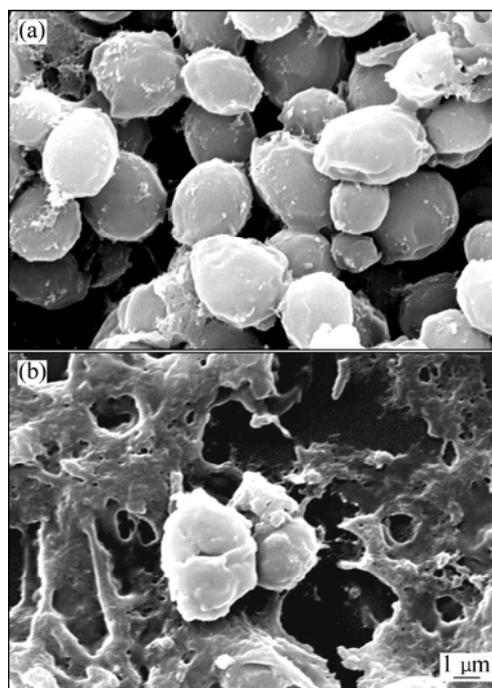


图 4 Pb<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup>废水中酵母菌吸附前和吸附 1 440 min 后的 SEM 像

Fig.4 SEM images of Baker's yeast in waste water of Pb<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup> before adsorption (a) and after adsorption for 1 440 min (b)

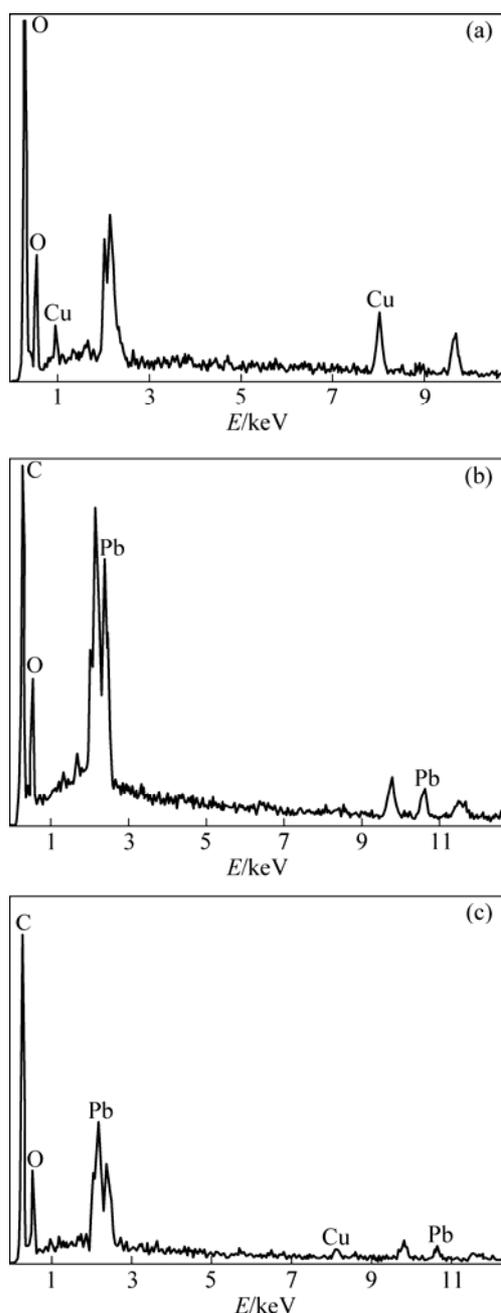


图5 不同离子废水中酵母菌吸附24 h后的EDS分析

Fig.5 EDS analyses of Baker's yeast after absorption for 24 h in different ions systems: (a)  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (c)  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$

### 3 结论

1) 在整个动力学吸附过程中,最初60 min时,酵母菌对各离子的吸附已经达到较好的吸附效果,酵母菌对不同离子废水的吸附关系存在 $q_{t(\text{Pb}^{2+})} > q_{t(\text{Pb}^{2+}-\text{Cu}^{2+})} > q_{t(\text{Cu}^{2+})}$ ,表明废水中 $\text{Cu}^{2+}$ 的加入对于 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附存在严重影响,不仅降低了 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附量,

也同时降低了整体离子的吸附量。

2) 二级动力学方程计算结果显示,随着 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度的增加,酵母菌对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附速率常数 $K_2$ 与 $h$ 逐渐增大,说明在 $\text{Cu}^{2+}$ 竞争胁迫环境下, $\text{Cu}^{2+}$ 的比例增大使酵母菌对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附速率显得更快,也证明 $\text{Pb}^{2+}$ 在吸附点位竞争过程中有明显优势,EDS测试结果也证实了这点。

3) SEM分析发现,酵母菌吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 后,菌体出现不规则变形并遭受一定的破坏,菌体外有大量片状、网状物质,这也可能是造成菌体表面黏附物增多的原因之一。

4) 酵母菌对 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 都有一个快速吸附过程,相对而言其对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附更具优势。

### REFERENCES

- [1] PENG Chang-sheng, MENG Hong, SONG Shao-xian, LU Shou-ci, LOPEZ-VAIDIVIESO A. Elimination of Cr( ) from electroplating wastewater by electrodialysis following chemical precipitation[J]. Separation Science and Technology, 2004, 39(7): 1501-1517.
  - [2] BERBER-MENDOZA M S, LEYVA-RAMOS R, ALONSO-DAVILA P, FUENTES-RUBIO L, GUERRERO-CORONADO R M. Comparison of isotherms for the ion exchange of Pb( ) from aqueous solution onto homoionic clinoptilolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 301 (1): 40-45.
  - [3] DING Shao-lan, ZHAO Quan-yong, REN Hui-jun, ZHAO Chuan-chuan, JING Ya-zhuo. Experimental study of separating Cr( ) using a mixed carrier emulsion membrane[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2005, 89(3): 111-116.
  - [4] BERNARD S, FAUCHAIS P, JARRIGE J. Process achievement for the treatment by transferred arc of fly ashes from waste incinerators by on line measurement of heavy metal evaporation[J]. High Temperature Material Processes, 2001, 5(2): 181-194.
  - [5] WATANABE T, JIN H W, CHO K J, KURODA M. Application of a bio-electrochemical reactor process to direct treatment of metal pickling wastewater containing heavy metals and high strength nitrate[J]. Water Science and Technology, 2004, 50(8): 111-118.
  - [6] 代淑娟, 魏德洲, 白丽梅, 周东琴, 王玉娟, 刘文刚. 生物吸附-沉降法去除电镀废水中镉[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1945-1950.
- DAI Shu-juan, WEI De-zhou, BAI Li-mei, ZHOU Dong-qin, WANG Yu-juan, LIU Wen-gang. Removing cadmium from cadmium-containing electroplating wastewater by biosorption-sedimentation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,

- 2008, 18(10): 1945–1950.
- [7] SILVA E A, COSSICH E S, TAVARES C G, CARDOZO F L, GUIRARDELLO R. Biosorption of binary mixtures of Cr(III) and Cu( ) ions by *Sargassum sp*[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2003, 20(3): 213–227.
- [8] AKAR T, TUNALI S. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb( ) and Cu( ) ions from an aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(15): 1780–1787.
- [9] CHEN Xin-cai, SHI Ji-yan, CHEN Ying-xu, XU Xiang-hua, XU Sheng-you, WANG Yuan-peng. Tolerance and biosorption of copper and zinc by *Pseudomonas putida* CZ1 isolated from metal-polluted soil[J]. Canadian Journal of Microbiology, 2006, 52(4): 308–316.
- [10] TUNALI S, AKAR T, OZCAN A S, KIRAN I, OZCAN A. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead( ) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 47(3): 105–112.
- [11] ALIMOHAMADI M, ABOLHAMD G, KESHTKARA. Pb( ) and Cu( ) biosorption on *Rhizopus arrhizus* modeling mono- and multi-component systems[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(13/14): 1325–1330.
- [12] KIRAN I, AKAR T, TUNALI S. Biosorption of Pb( ) and Cu( ) from aqueous solutions by pretreated biomass of *Neurospora crassa*[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(11): 3550–3558.
- [13] DURSUN A Y. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper( ) and lead( ) ions onto pretreated *Aspergillus niger*[J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 28(2): 187–195.
- [14] OZER A, OZER D. Comparative study of the biosorption of Pb( ), Ni( ) and Cr( ) ions onto *S-cerevisiae*: Determination of biosorption heats[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 100(1/3): 219–229.
- [15] HAN Run-ping, LI Hong-kui, LI Yan-hu, ZHANG Jing-hua, XIAO Hui-jun, SHI Jie. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1569–1576.
- [16] 陈 灿, 王建龙. 酿酒酵母吸附重金属离子的研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2006, 26(1): 69–76.  
CHEN Can, WANG Jian-long. Review on biosorption of heavy metal by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. China Biotechnology, 2006, 26(1): 69–76.
- [17] PADMAVATHY V, VASUDEVAN P, DHINGRA S C. Biosorption of nickel( ) ions on Baker's yeast[J]. Process Biochemistry, 2003, 38(10): 1389–1395.

(编辑 李艳红)